

007095511

WPI Acc No: 1987-095508/198714

Related WPI Acc No: 1985-250952; 1986-327272; 1987-001321; 1987-058375;

1987-066510

XRAM Acc No: C87-039694

Producing gas contg. hydrogen from carbonaceous feedstock -
by combination of partial oxidation, catalytic shift and pressure swing
adsorption processes

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND PLC (ICIL)

Inventor: PINTO A

Number of Countries: 016 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 217505	A	19870408	EP 86305831	A	19860729	198714 B
JP 62048793	A	19870303	JP 86186119	A	19860807	198714
AU 8660881	A	19870227				198716
ZA 8605843	A	19870209	ZA 865843	A	19860804	198718
US 4725381	A	19880216	US 86894113	A	19860807	198810
CA 1254749	A	19890530				198926
EP 217505	B	19901107				199045
DE 3675487	G	19901213				199051

Priority Applications (No Type Date): GB 845591 A 19840302; GB 8417016 A
19840704; GB 8417017 A 19840704; GB 8425508 A 19841009; GB 8513997 A

19850604; GB 8515392 A 19850618; GB 8519821 A 19850807

Cited Patents: A3...8824; EP 157480; No-SR.Pub; NoCits.; US 3986849

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 217505	A	E	25		
-----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

US 4725381	A	9			
------------	---	---	--	--	--

EP 217505	B				
-----------	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 217505 A

A gas stream (I) contg. at least 50 vol.% hydrogen is produced by
(a) subjecting a carbonaceous feedstock (II) having H/C atomic ratio
less than 2.2 (anhydrous basis) to partial oxidation with an
oxygen/nitrogen mixt. contg. 15-35% oxygen, i.e. air or oxygen enriched
or depleted air, to produce a crude gas (III) contg. hydrogen, carbon
oxides and nitrogen; (b) subjecting (III) to catalytic shift reaction
with steam, to convert CO to CO₂, under conditions to produce a
resultant shifted gas (IV) having, by vol., nitrogen content at least
10 times the carbon monoxide content, and ratio hydrogen: (nitrogen +
carbon monoxide) 0.5-1.5; (c) cooling (IV) to condense any excess
steam, and produce raw gas stream (V); (d) subjecting (V) to a pressure
swing adsorption (PSA) process to separate carbon oxides and nitrogen,
in such manner that, in the adsorption stage, adsorption is continued
so that nitrogen break-through into the unabsorbed, hydrogen-contg.
prod. stream occurs, and the prod. stream (I) contains at least 50 vol.%
hydrogen and 0.5-40 vol.% nitrogen.

USE/ADVANTAGE - (I) is of use for hydrogenation reactions, or,
when contg. an appropriate amt. of nitrogen, for ammonia synthesis. The
method avoids the use of high purity oxygen and the air separation
plant of previous processes. Fuel value of waste gas from the PSA
system, although low, can be recovered, e.g. by catalytic combustion
and an energy-balanced process may be obtd.

Feedstock to part (a) is selected from a group consisting of coal, lignite,
containing 15 to 35% oxygen and selected from a group consisting of air
and oxygen-enriched air, so as to produce a crude gas containing
hydrogen, carbon oxides, and nitrogen; (b) subjecting the crude gas to

catalytic shift reaction with steam to convert carbon monoxide to carbon dioxide, the proportions of the reactants, and the process conditions, in the partial oxidation and shift stages being such that the resultant shifted gas stream has a carbon monoxide content under 4% by volume on a dry basis, a nitrogen content at least 10 times the carbon monoxide content by volume, and a volume ratio of hydrogen to nitrogen, plus carbon monoxide, of not more than 2.5; (c) cooling the shifted gas stream to condense any excess of steam to produce a raw gas stream; and (d) subjecting the raw gas stream to a pressure swing adsorption process to separate carbon oxides and nitrogen therefrom, -said pressure swing adsorption process being conducted such that, in the adsorption stage, adsorption is continued so that nitrogen break-through into the unadsorbed, hydrogen containing, product stream occurs, whereby the product gas stream contains nitrogen and at least 50% by volume of hydrogen; -characterised in that said carbonaceous feedstock has a hydrogen to carbon atomic ratio, on an anhydrous basis, of less than 2; said shifted gas has a volume ratio of hydrogen to nitrogen, plus carbon monoxide, in the range 0.5 to 1.5; and said product gas stream contains 0.5 to 40% by volume of nitrogen. (11pp)

Abstract (Equivalent): US 4725381 A

A gas mix contg. at least 50% hydrogen is produced by subjecting a carbonaceous feedstock with a hydrogen to carbon ratio below 2.2 to partial oxidn. to give a crude gas contg. hydrogen, carbon oxides and nitrogen.

After sulphur removal the gas is subject to catalytic shift reaction at 230-280 deg.C using a supported copper catalyst. This gives a gas contg. below 1% carbon monoxide and a hydrogen to nitrogen plus carbon ratio of 0.5-1.5. Finally the cooled gas is subjected to pressure swing adsorption to give a prod. contg. at least 50% hydrogen and 0.5-40% nitrogen.

ADVANTAGE - The process provides a gas suitable for use e.g. in hydrogenation reactions or if the nitrogen content is high, in ammonia synthesis. (9pp)c

Title Terms: PRODUCE; GAS; CONTAIN; HYDROGEN; CARBONACEOUS; FEEDSTOCK; COMBINATION; OXIDATION; CATALYST; SHIFT; PRESSURE; SWING; ADSORB; PROCESS

Derwent Class: E36; H04; H09

International Patent Class (Additional): B01D-053/04; B01J-000/00;

C01B-003/48; C10J-003/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A02; E32-A01; H09-C; N06

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C101 C550 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N411 N441 N515 N523 Q419

R01532-P

Derwent Registry Numbers: 1532-P

Specific Compound Numbers: R01532-P

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-48793

⑫ Int. Cl.⁴
C 10 J 3/00

識別記号 庁内整理番号
7433-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 水素含有ガス流の製造方法

⑮ 特 願 昭61-186119

⑯ 出 願 昭61(1986)8月7日

優先権主張 ⑰1985年8月7日 ⑱イギリス(GB)⑲8519821

⑳ 発 明 者 アルウィン・ピント イギリス国クリーブランド、ミドルスブロウ、リンソー
ブ、ケンブリッジ・ロード 18

㉑ 出 願 人 インペリアル・ケミカル・インダストリー イギリス国ロンドン市エスダブリュー1ビー・3 ジェイエ
フ、ミルバンク、インペリアル・ケミカル・ハウス(番地
ズ・ビーエルシー なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外5名

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

水素含有ガス流の製造方法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) (a) 無水基準での水素：炭素原子比が2.2よりも小さい炭質原料を、空気、酸素低減空気、及び酸素富化空気から選取される酸素含量1.5～3.5%の酸素／窒素混合物を用いて部分酸化に付して、水素、炭素酸化物類及び窒素を含む粗ガスを作り、

(b) この粗ガスをスチームとの接触／フット反応に付して一酸化炭素を二酸化炭素に変え、

上記部分酸化及びフット反応両段階における反応体の割合及び反応条件は、得られるシフト反応ガス流が、

一酸化炭素含量が少なくとも1.0倍(容積基準)

(c) 過剰のスチームを凝縮するためにシフト反応済ガス流を冷却して、原料ガスを作り、そして

(d) この原料ガスを圧力変動吸着処理に付して原料ガスから炭素酸化物類及び窒素を分離する、各工程からなり；

かつ圧力変動吸着処理は、その吸着段階において、水素を含む非吸着生成ガス流中への窒素漏出が生じることにより、その生成ガス流が少なくとも50容積%の水素及び0.5～40容積%の窒素を含むようになるまで吸着を継続するように、実施されることを特徴とする、少なくとも50容積%の水素を含むガス流の製造方法。

(2) 炭質原料が無水基準で0.4～1.8の範囲内の水素：炭素原子比を有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

本発明は、水素含有ガス流の製造方法に関する。本発明は、水素含有ガス流の製造方法に関する。

本発明の目的は、

- (5) 部分酸化段階における反応体の割合及び反応条件は、粗ガスが少なくとも0.5容量比の水素及び一酸化炭素の合計含量、3.0～6.0容量比の範囲内の窒素含量を有するようものである特許請求の範囲第1～4項のいずれか一つに記載の方法。
- (6) 部分酸化段階における反応体の割合及び反応条件は、粗ガスが1.0～3.0容量比の炭素酸化物類合計含量を有するようものである特許請求の範囲第1～5項のいずれか一つに記載の方法。
- (7) ソフト反応段階前に粗ガスから硫黄化合物類を除去する特許請求の範囲第1～6項のいずれか一つに記載の方法。
- (8) 部分酸化及びソフト反応両段階における反応体の割合及び反応条件は、得られる原料ガスが0.6～1.4の範囲内の水素：(窒素＋一酸化炭素)容量比を有するようものである特許請求の範囲第1～7項のいずれか一つに記載の方法。
- (9) 圧力変動吸着段階を2.5～5.0絶対バールの範囲内の吸着器入口圧力で実施し、圧力変動吸着からの廃ガスを触媒作用で燃焼させ、その燃焼生

成から、メタン化反応により、または液体窒素での洗浄により精製する。

そのような製法の一欠点は、原料との反応のために使用される高純度酸素を作るのに必要とされる空気分離プラントのコストである。例えばアンモニア合成ガス製造の場合のように、生成ガス中に窒素を含めたい場合には、これは空気分離プラントから得られたものであつた。

炭質原料との反応のための高純度酸素の代りに空気をを用いること(例えば「エヤ・モード」部分酸化法)も提案されてきている。しかし、そのようなエヤ・モード部分酸化法で作られるガスは、高割合の水素を含むガス流を経済的製造のために用いるには窒素含量が大き過ぎると従来は考えられていた。むしろそのようなエヤ・モード部分酸化法は、ガスメーター用の「スクリーン」燃料を提供するに好都合である。

成物でタービンを駆動させて、酸素-窒素化合物及び/または粗ガスを圧力変動吸着器入口圧力以上の圧力まで圧縮するための動力を供給する特許請求の範囲第1～8項のいずれか一つに記載の方法。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、2以下の水素：炭素原子比を有する石灰または重質油のような炭質原料から、少なくとも0.5容量比の水素を含む水素流の製造に関する。そのような水素流は、水素化反応に用いられ、また適切な割合の窒素を含む場合にはアンモニア合成ガスとして使用される。

そのようなガス流は、普通、炭質原料を、高純度酸素(及び多くの場合スチーム)と反応させて水素及び炭素酸化物類を含む粗ガスを生成させ、次いでその粗ガスをスチームとの触媒ソフト反応に付して一酸化炭素を二酸化炭素に変えそれと同時に追加量の水素を生成させることにより作られる、次いで過剰のスチームを除去してから、ソフト反応後ガスを湿式二酸化炭素除去処理に付して

吸着生成ガス中の窒素をある程度まで除去させるようにP.S.A法を実施するならば、可成りの割合の窒素を含んでも重大な不効率を生じさせないことが判明した。その結果として、最初の炭質原料の反応を、空気、または中度に酸素を富化しただけの空気(あるいは酸素低減空気であつてもよい)を用いて実施できる。そのA装置からの廃カス流は極めて低い発熱量であるが、その燃料価は、例えば触媒を用いての燃焼により回収することができるので、エネルギーを平衡させた方法工程を設計することが可能である。

従つて、本発明は、

- (a) 無水基準での水素：炭素原子比が2.2よりも小さい炭質原料を、空気、酸素低減空気、及び酸素富化空気から選択される酸素含量1.5～3.5%の酸素-窒素化合物を用いて部分酸化に付して、粗ガスを生成する工程と、

固体の割合及び反応条件は、用いられるシフト反応諸ガス成分、

一酸化炭素含量の少なくとも10倍（容積基準）の二酸化炭素含量と、

0.5～1.5の範囲内の水素：（窒素＋一酸化炭素）容積比と、

を有するものとし、

(c) 過熱の蒸気を凝縮するためにシフト反応諸ガス流を冷却して、原料ガスを作り、そして

(d) この原料ガスを圧り変動吸着処理に付して原料ガスから炭素酸化物類及び窒素を分離する、各工程からなり、

かつ圧り変動吸着処理は、その吸着段階において、水素を含む非吸着生成ガス流中への窒素漏出が生じることにより、その生成ガス流が少なくとも50容量%の水素及び0.5～40容量%の窒素を含むようになる吸着を継続するように、実施されることを特徴とする、少なくとも50容量%の水素を含むガス流の製造方法：を提供する。

ル程度まで高いのが好ましい（例えばルルギ法、チキサコ法、シエル法、またはシエル・コンパース法のように）。別法として、部分酸化工程での使用圧力がP S A入口圧力よりも低い場合には、粗ガス（あるいはシフト反応諸ガス）を好ましくは予備精製後に、圧縮することもできる。

炭質原料と酸素／窒素混合物との反応は、少なくとも50容量%の水素及び一酸化炭素合計含量及び0.5～1.5容量%の窒素含量（両者とも乾燥体値）を有する粗ガスを与えるような反応条件及び反応体割合で実施して、過度な量のP S A脱ガスの生成を回避するのが好ましい。粗ガスは乾燥基準で10～30容量%の炭素酸化物類（すなわちCO及びCO₂）含量を有するのが好ましい。所望組成の粗ガス流を得るのに必要とされる温度、圧力及び反応体割合の計算を可能とする特殊な装置

炭質原料と酸素／窒素混合物との反応は、多様な方式で実施できる。最も好適には、その反応は、通常、ガス化剤として高純度の酸素を用いて実施される方法を「エア・モード」に改良した方法である。そのような方法の例は下記の会社からの実施契約の下に利用できると思われる。

ノエル及びチキサコ（両方とも重質油原料を使用）、コンパース・トツェック、ブレンフロ、シエル・コンパース、ルルギ、B G C プレルギ、チキサコ、フォスター・オイラー、ウインクラー、U ガス、及びウエヌテンダハウス社（すべて石炭原料）。例えばオイルシエル、バイオマス、種々の廃材（例：タイヤ）を用いるその他の改良法を採用することもできる。炭質原料は、無水基準で0.4～1.9の範囲内の水素：炭素原子比を有するのが好ましい。

そのような部分酸化法は、通常は触媒を用いず、500℃～2000℃程度の温度及び反応器の設計形式に応じて、100絶対バールまでの圧力で実施される。圧力はP S A入口圧力よりも10バール

つてもよく、あるいは15容量%以上の酸素含量を有する酸素低減空気であつてもよい。

炭質原料と酸素／窒素混合物との反応後、粗ガスを蒸気との接触シフト反応に付して、一酸化炭素を二酸化炭素に変え、それに伴つて追加量の水素を生成させる。粗ガス中の微量不純物、例えば硫黄化合物、ほこり、炭素、タール、シアニ化合物、窒素酸化物等は望ましくはシフト反応前に、あるいは余り好ましくはないがシフト反応後で除去される。かかる予備精製は慣用法で実施しうる。

触媒（接触）シフト反応は、広義に分類した二つの方式のいずれかによつて実施できる。まず、例えば粗ガスを-10℃以下の温度でメタノールと接触させることにより、硫黄及びいくつかの他の触媒毒が完全除去をシフト反応前に実施する場

合、触媒は予備精製を要しない。炭質原料を乾燥して、

乾燥した原料を、乾燥した酸素／窒素混合物と反応させる。図1は、この方法を用いた、炭質原料

2~4容量%の範囲の出口一酸化炭素含量を一段で与える；

「低温法」：普通は、金属銅、酸化亜鉛及び一種またはそれ以上の難還元性酸化物（例 アルミナ、クロミタ）からなる触媒上で、190~230℃の範囲の入口温度及び250~300℃の範囲の出口温度を用い、乾燥基準で0.1~1.0容量%の範囲内、特に0.5容量%以下の出口一酸化炭素を与える。

「組合せ法」：まず高温シフト法を行ない、間接熱交換により冷却した後低温シフト法を行なう。所望ならばいずれかのシフト段階を再分割して途中で冷却を行なうことができる。

「中間温度法」：250~325℃の範囲内の入口温度及び400℃以下の出口温度を用い、適切な処方の担持銅触媒を用いることができる。出口一酸化炭素含量は典型的には乾燥基準で2容量%未満である。

第2に、シフト段階前に硫黄除去を行わない場合、あるいは、硫黄化合物のうちのあるもの、

それを精製するために冷却されている場合には、シフト反応段階における温度は入口から出口に向けて上昇するのが好ましい。

どのような形式のシフト反応段階が採用される場合でも、部分酸化反応段階から出て来る粗ガスの高い湿気含量は、熱水との接触により、シフト反応に必要なとされるスチームの大部分（たとえ全部でなくても）を添加できるようにする。

シフト反応後のガスを、多くの場合は間接熱交換により、しかし好ましくは少なくとも一部は水との直接の接触により冷却して、シフト反応段階へ供給される粗ガスの加湿のために適した熱水流を作る。幾分かの冷却をなすためのそのような水との直接接触の後、シフト反応後ガスは、過剰のスチームを液体水の形で凝縮するために、間接熱交換によってスチームの露点以下にまで冷却さ

例えば硫黄水を除く例えば炭酸液での処理を行なうが、その他の硫黄化合物、例えば硫化カルホニルの除去が不完全になされるにすぎない場合（もしそうしなければ硫黄活性があり、いわゆる「オーティ」な状態にある）、粗ガスをコバルト・硫化モリブデン触媒と接触させることからなるシフト反応法を用いることができる。その入口における温度は典型的には200~350℃の範囲であり、出口温度は入口温度よりも50~100℃高い。その出口一酸化炭素含量は、典型的には、乾燥基準で0.5~4容量%である。

上記の種々の入口及び出口温度は、断熱式シフト触媒床に関するものである。しかしながら、エネルギー回収の面からは、かかる接触シフト反応は、冷媒、特に加圧水との間接熱交換で実施するのが好ましい。従つて、触媒は水に包囲された管中に配置するか、逆に管中に加圧水を通してその管を触媒で包囲するようにできる。そのようなシフト反応段階の詳細は欧州特許第157480号明細書に記載されている。粗ガスがシフト反応前に

硫するのが好ましい。

P S A 段階へ供給される原料ガスは、それを処理するP S A 段階の能力に応じて（例えばシリカゲル水吸着部分を備えた結果の能力として）、数容量%までの水蒸気を含んでもよいことがある。しかし、一般的には、原料ガスの水蒸気含量は1容量%以下であるべきである。

原料ガス中の水素：（酸素+一酸化炭素）の容量比は0.6ないし1.4の範囲であるのが好ましい。また酸素：一酸化炭素の容量比は少なくとも2.0であるのが好ましく、2.0.0ほど高い値であってもよい。さらに、他の容量比でも使用することができるが、そのような比を達成するためには一層コスト高になる。一酸化炭素含量は、乾燥基準で、典型的には4容量%以下、特に1容量%以下さらには0.5容量%以下である。これらは一酸化

により、P S A装置において窒素よりも一酸化炭素に対してはるかに強い親和性を示すモンキエラーゼブを用いなくても、1000容量ppm以下、特に100容量ppm以下の一酸化炭素含量をもつ水素製品流を得ることが容易である。

原料ガスはメタンを含んでよく(一般的にはメタンを含む)、しかしメタンの含量は乾燥基準で2容量%以下であるが好ましい。なんとすれば一層高いメタン含量は出発原料が有効に利用されないことを示すものであり、またエネルギー平衡化工程プロセスに対して不必要に高い燃焼熱量の廃ガスをもたらすからである。

原料ガス中の窒素は、空気、酸素強化空気または酸素低減空気をその原料ガスの製造に使用することによって由来するものであるので、原料ガスはアルゴンのような不活性ガスをも含むことになる。メタンとそのような不活性ガスとの一部分または全部は、P S A段階において除去されようが、いずれにしても製品の水素流中における不純物としてのこれらの存在は、通常は許容される。

並流圧力平衡化(好ましくは多床)、

並流部分減圧(随意)、

逆流減圧、

バージ(随意)、

再加圧。

P S A装置では少なくとも4床を用いるのが好ましい。多床(多床)圧力平衡化を行ない、かくして水素製品回収を増加するには少なくとも5床を用いるのが好ましい。さらに好ましくは少なくとも10床を使用する。

下記の好ましいP S A段階の特性の定義において、用語「入口」及び「出口」は、吸着工程中の気体の流動方向に関するものであり、そして用語「右流」及び「並流」とは、それぞれ入口及び出口に向かうことを意味する。

本発明の好ましいP S A段階は、従来提案されたもの、とりわけ特許第2,611,000号において、ま

原料ガスは、一酸化炭素以外に二酸化炭素をも含む。原料ガス中の二酸化炭素の量は、典型的には、乾燥基準で、10〜30容量%の範囲である。「窒素+一酸化炭素」：二酸化炭素の容量比は、1ないし5、特に1.3ないし4の範囲であるのが適当である。若干の場合には、シフト反応済ガスからP S A段階前に慣用の湿式法によつて二酸化炭素を部分的に、例えば1〜5容量%の含量まで、除去するのが望ましいことがある、そのような場合には、原料ガス中の「窒素+一酸化炭素」：「二酸化炭素」の容量比は、それに相応した高い値になる。二酸化炭素はP S A段階において実質上完全に除去される。

P S A装置は米国特許第3,430,418号、同第3,564,816号、同第3,986,849号、欧州特許第1,574,800号、同第1,788,335号、及び同第1,833,580号明細書に記載されるような形式のものであつてよい。P S A装置においては、各床が順次に下記工程に付されるのが好ましい。

吸着、

ている床に入る原料ガスの圧力は25〜50絶対バール、特に30〜40絶対バールの範囲であるのが好ましい。吸着工程中に原料ガスは特定の床の入口に供給され、製品ガスは床出口から取り出される。吸着工程中の床内では、水素よりも容易に吸着されるガスが吸着剤に吸着される。最も容易に吸着される成分、水蒸気及び二酸化炭素は、吸着剤がこのような成分で飽和されそれと共に吸着前線が床の出口へ向けて移動するようになるまで、床入口に最も近い部分において吸着される。吸着工程は、二酸化炭素吸着前線が床出口に達する前に終了される。中間吸着性をもつ成分、すなわちメタン、窒素、一酸化炭素及びアルゴン等も床内で吸着されるが、それらの吸着前線は一般に二酸化炭素及び水蒸気の吸着前線よりも床出口に近い。

本発明の方法において、吸着工程は窒素吸着前

品の組成は時間と共に著しく変動する。吸着工程の全体におたつて積分すると、非吸着製品は、水素化用ガス製造の場合には0.5～4.0容量%、特に1～1.0容量%の窒素含量を有し、またアンモニア合成ガス製造の場合には2.0～4.0容量%、特に2.4～3.0容量%の窒素含量を有する。これとは対照的に、工業用水素の製造に用いられる従来のP S A法においては、非吸着製品流は典型的には99.99容量%以上の水素を含み、また吸着工程中の非吸着製品の組成の変動は実質的でない。本発明においては、非吸着製品の水素含量は、吸着工程の開始時に相対的に低くなることが多いが、この理由は、好ましい操作モードにおいては、床が予め窒素含有ガスで向流式にバージされた製品ガス流で向流式に再加圧されており、従つてその出口端部において比較的高い窒素負荷を有するからである。吸着の開始時に、床の出口端部におけるかかる窒素が非吸着製品流中へ吹き払われるからである。吸着を続けると、非吸着製品は、窒素漏出が起こるまで、実質的に水素のみになる。

二酸化炭素(及びもし存在するならばメタン)を実質上完全に除去すること、及び窒素(及びいく分かのアルゴン)を除去して(全吸着工程におたり積分したときに)非吸着製品が所望の純度を有するようにすること、である。帯域(b)を去るガス中にメタンが存在するならば、それは帯域(c)で実質上完全に除去される。吸着工程の終了時点で、帯域(c)はまだ床中にとどまるのに十分な長さであり、すなわち二酸化炭素またはメタンは実質上全く床から出ず、次の並流圧力平衡化及び並流減圧中にバージガスを与える。

好ましいP S A装置においては、吸着工程が、ある特定の床において所望の程度まで進行した後、その床中の圧力は一またはそれ以上の圧力平衡化工程によつて低減されるが、それらの圧力平衡化工程においては、吸着を終了した床の出口からのガスがその床出から並流式に放出され、そして風

かかる窒素漏出は、(吸着工程の全体におたり積分された)非吸着製品の窒素含量が所望のレベルになるまで続けられる。

非吸着製品の組成を均一化するには、非吸着製品をその中で供給されるパワー容器を使用すること、及び/またはいずれの時点においても吸着を受けているが、相互に用がずれている複数の床を有するP S A装置を使用すること、が好ましい。

吸着工程の終了時に床は下記の三つの帯域(a)、(b)、(c)を含む。

- a) 吸着質として主に二酸化炭素を含む帯域;
- b) いく分かの二酸化炭素を含み、しかし一酸化炭素及び窒素(もし原料ガス中に存在すれば、タン及びアルゴン)で部分的に負荷された帯域;
- c) 二酸化炭素を極めてわずかに含むが、帯域境界から床の出口へ向かつて次第に減少する濃度の二酸化炭素及び窒素で負荷された帯域。

帯域(c)は、原料ガス中にメタン及びアルゴンが存在するときには、これらのメタン及びアルゴンをも含むことがある。この帯域(c)の主たる機能は、

に吸着器内に空隙ガスの形でまだとどまっている非吸着ガスの回収が可能となる。この圧力平衡化工程により、三つのすべての帯域(a)、(b)及び(c)の吸着前線が床出口の方へ移動させられるが、上述のように帯域(c)の長さは実質的に維持される。

前述の特許文献中に述べられているように、またはそれ以上の圧力平衡化工程を使用できる。

圧力平衡化工程(1またはそれ以上)の後、床を減圧に付す。P S A操作サイクル中でバージ工程を用いる場合には、この減圧は、まず中間の圧力レベルまでは並流式として引の床へ供給するおめのバージガス流を与えるようにしうる。この場合には並流減圧は二つの圧力平衡化工程の間で実施してもよい。そのような並流減圧は三つのすべての帯域の主前線及びそれぞれの帯域の尾部を床の出口に向かってさらに前進させるが、帯域(c)はす

素に富んでいる。なるとなれば、吸着サイクルの終了時々の吸着器中の素は圧力平衡化中はほとんど別の床へ移されてしまっており、また帯域(c)中の空素は圧力の低下、及び二酸化炭素の前進による置換の結果として脱着されるからである。

圧力平衡化後及び／もしくは実施するならば、並流減圧の後、床は向流減圧に付され、その床中の圧力は入口端からのガスの放出により最低のレベルまで低減される。この工程によつて吸着剤からの脱着ガスのほとんどがものの脱着がなされて、これにより廃ガス流が作られる。向流減圧において低減される圧力のレベルは大気圧であつてよいが、所望ならば、それよりも高くても、あるいは低くても（真空ポンプ使用により）よい。好ましい方法においては、最終的な最低圧力は1絶対バール以上、等になる～5絶対バールの範囲内である。最高圧力（すなわち吸着工程中に吸着器へ供給される原料ガスの圧力）：最低圧力の比は、好ましくは8～25、特に10～15の範囲である。向流減圧工程において、三つのすべての帯域の前縁は

床入口の方へ逆に移行する。

向流減圧後、好ましい態様の方法においては、床をバージ工程へ付することができる。かかる工程では、その床には上記のような並流減圧を受けている別の床からのガスが向流式で供給される。そのようなバージによつて、三つ帯域は床の入口の方へさらにもどされ、二酸化炭素及び空素がさらに床入口を介して運び去られ、これにより床のバージがなされる。かかるバージ工程中に、床の出口端はそのバージに使用されているガスから可成りの量の空素を脱着し、その結果として帯域(c)の前縁の尾部は床の入口の方へもどされ、これにより、次の吸着サイクル中の二酸化炭素の微量漏出のおそれを低減させる。

向流減圧工程の後及びバージ工程（もし実施するならば）の後、床を再加圧に付する。再加圧は向流式に行なわれるので、残留する諸帯域の前縁は入口の方へ移動する。再加圧は一段階またはその以上の段階で実施してよく、それに用いられるガスは、吸着工程を終了し、従つて前述のような

圧力平衡化工程中の別の床の出口から放出されるガスからなるものでよい。この工程において、床出口に最も近い帯域は、圧力平衡化を受けつつある別の床から出される相対的に空素に富むガスと平衡化される。圧力平衡化を受けているある床からのガスを用いての再加圧中または再加圧後、その床を吸着工程を受けている別の床からの非吸着製品ガス流の一部で向流式に再加圧する。再加圧を受けている床の出口へのかかる製品ガスの供給は、圧力平衡化を受けている床からのガスの供給の間中ならびにその供給が停止された後にも実施して、P S A装置からの製品ガスの流量が全体として時間と共に余りに変動しないようにするのが好ましい。別法として、あるいはさらに追加的に、再加圧用の製品ガスの供給は製品ガス貯留容器からなされてもよい。所望ならば、吸着工程の初期

了時には、床は、吸着工程を再び受けうる状態にある。

以下に説明するように、若干の場合には、P S A装置からの廃ガスを使用する前にその廃ガスから二酸化炭素を除去するのが望ましいことがある。P S A装置は二つの廃ガス流を与えるように運転することもできる。その一つは二酸化炭素に富むものであり、他のものは、二酸化炭素に乏しく、そしてP S A段階により原料から分離される可燃性成分（すなわち、一酸化炭素、メタン及び水素）の大部分を含むものである。二酸化炭素に富む廃ガス流と二酸化炭素に乏しい廃ガス流とを与えるP S A法は、前記欧州特許第178933号明細書に記載されており、その方法は、二つの減圧－昇ガス段階を含んでおり、その第1の段階は中間の減圧値まで（好ましくは並流式）の減出であり、

の燃焼前にそれから二酸化炭素を除去するのが望ましい場合には、そのような二つの廃ガス流を与えるP S A法を使用し、二酸化炭素に乏しい廃ガスのみを燃焼に付すことができる。別法として、単一の廃ガス流を与えるP S A法を用いることもでき、必要ならば、燃焼前に(以下説明するように)それから二酸化炭素を除去してもよい。

P S A段階において使用される吸着剤は、種々の活性炭、ゼオライト及びシリカゲル等の市販材料から選択でき、それらについてのガス吸収データは公表されており、また吸着専門業者から入手できる。ゼオライト類の中でも、細孔径が5オンゲストロームまたはそれ以下のもの(例えばカルシウムゼオライトA)は、関与する分子の小寸法に鑑み一般的に有用である。窒素と比較して一酸化炭素を実質的に多く(例えば10倍以上)吸着するモレキュラーシーブ(例えばモルデナイトあるいは NaCaX)は本発明に有効であるけれども、通常はこのようなものは必要とされない。

本発明の好ましい態様において、P S A廃ガス

%の範囲内にあることを意味するものとする。従つて、燃料ガス、スチーム及び電気を少量移入して酸素/窒素混合物コンプレッサーのための追加動力とすること、あるいはタービンにより駆動した発電機で生じた電気の移出は、本発明の範囲から排除されるものではない。実際、水ポンプのよきな補助設備装置のための動力を供給するために、そのような電気移出を行なうように工程条件をととのえることは多くの場合に好ましい。

本発明の好ましい一態様においては、P S A廃ガス、及び/またはその燃焼のために用いられる空気は、燃焼前に熱水流との接触により飽和される。

P S A廃ガスは、比較的低い燃料価、典型的には300 B T U / scf (11 MJ · m⁻³)以下を有する。特に二酸化炭素が燃焼前に廃ガスから除去されない場合には、20~100 B T U / scf

は、その燃料価回収のためにさらに処理される。この処理はタービンでの燃焼及び燃焼生成物の拡張により行なうのが好ましく、そのタービンにより本発明方法で用いられる一またはそれ以上の機械を駆動できる、さらに詳しくは、原料ガス中のメタン及び一酸化炭素の合計含量が免炭基準で2容量%以下であるときには、そのようなタービンの出力は、部分酸化反応段階で用いられる酸素/酸素混合物のためのコンプレッサーの必要動力にほぼ匹敵するようなものとなりうる。P S A廃ガスのエネルギー含量は、当然、採用されるシフト反応進行度に依存することになる。なんとすればシフト反応の進行度は、P S A廃ガスの一酸化炭素含量、製品ガス流の水素含量、及び廃ガス圧力に影響を与えるからである。例えば製品ガスを圧縮するために、廃ガスの燃焼からの一層大きな出力が必要とされる場合には、工程条件を、一層高い廃ガス発熱量を与えるように調節できる。ここに動力の出力及び需要に関して「ほぼ匹敵する」とは、動力出力が動力需要のプラス・マイナス10

燃焼はP S A廃ガスと空気(その一方または両方が水蒸気で飽和されているのが好ましい)の混合物を、担持された白金族金属のような触媒上に通すことによつて実施できる。若干の場合には、燃焼前に廃ガスから二酸化炭素を除去するのが望ましいことがある。これは湿式二酸化炭素除去法により行なうことができ、これを行なうと燃焼に供されるガスの加湿を併せて行なうことができる。湿式二酸化炭素除去及び/または燃焼に先立つて、P S A廃ガスを圧縮しなければならないことがある。また、燃焼に用いられる空気も通常は圧縮される必要がある。そのような圧縮に用いられるコンプレッサーは廃ガス燃焼生成物によつて駆動されるタービンから動力を受けるのが好都合である。部分酸化反応段階で使用される酸素/窒素混合物の圧縮に必要とされる動力と、P S A廃ガスの燃焼により得られる主成動力とを比較し、もし燃焼

を調節するのが好ましい。前述のように、P S A 脱ガス及びノまたは燃焼用空気を加湿するのが望ましい。この加湿は、タービン通過後の燃焼生成物との熱交換により加熱された高温水を用いて実施できる。

前述のように、P S A 法の一態様においては、中間圧力の、二酸化炭素に近い脱ガス流が得られる。このものは燃焼に直接に使用できるので、燃焼前の脱ガスの圧縮の必要性及びノまたは脱ガスからの二酸化炭素除去の必要性がない。

別法として、あるいは追加的に、P S A 脱ガスの燃料価は、粗ガス発生工程において使用される空気、スチームまたは炭化水素原料の予熱に利用できる。

本発明を添付図により説明する。この添付図は、初期の石炭と空気との反応、熱回収を伴うシフト反応、水素製品流（すなわちアンモニア合成ガス）及び脱ガス流を与えるための原料ガスのP S A 分離、及び脱ガスからの接触燃焼による動力回収を含む組合せ方法工程のフローシートである。

湿器) 30へ入る。ここで粗ガスは、ライン34を経て加湿器へ供給されてその中の充填材内を下向きに流れる熱水流と、接触する。加湿飽和されたガスは、ライン36を経て加湿器を去り、次いで場合により（任意に）ライン38を経て供給される別のスチームと混合される。

得られた高温ガススチーム/ガス混合物は、典型的には0.3ないし0.6のスチーム：ガス容量比、150～250℃の温度、及び2.5～5.0絶対バールの圧力を有し、次いでこのものは熱交換器40で予熱され、そして塔式シフト反応器42へ供給される。このシフト反応器42へ供給される。このシフト反応器では、耐圧外殻中の水で包囲された複数の管の中にシフト触媒（担持触媒）が配置されている。シフト反応器42では、シフト反応は、典型的には触媒基準で0.1～1容量分の範囲、中には二酸化炭素を与える2.5～2.8のモ

この方法工程において、粉砕石炭及び約1.0絶対バールの圧力の空気流は、それぞれライン10及び12を介して、流動床式ガス化器14へ供給される。このガス化器は部分酸化が主とさせるために約1000℃で運転される。粉炭流はライン16を介してガス化器14から除かれ、また一酸化炭素、水素、メタン及び窒素を含む粗ガスはライン18中でスチームを発生させることにより冷却される。この粗ガスは、（図示していないが）さらに冷却され、スクラバー20中で固形分を除去され、そしてコンプレッサー22で2.5～5.0絶対バール（例えば3.0絶対バール）まで圧縮される。この圧縮されたガスは次いでコラム24へ送られる。このコラムでガスは希メタノールと接触されて、二酸化炭素、酸化カルボニル、硫化水素及びその他の硫黄化合物がそれから除去される。そのメタノールは第2のコラム26で再生される。このコラムの頂部脱ガス流は硫黄回収プラント（図示せず）へ供給される。一方精製粗ガスはコラム24からライン28を経て塔32の上部（加

シフト反応器ガスは次いで熱交換器40及び44で冷却され、塔32の下部充填除濕塔46へ送られる。ここでガスは、ライン48から供給される冷水と接触する。得られる除湿ガスはライン50により除湿器46を去り、冷却器52においてスチームの露点以下にまで冷却され、キャッチガン54へ送られる。ここでは液体水が分離され、ライン56を経て除去され、乾燥ガスが頂部から取り出され、P S A 装置58へ送られる。

P S A 装置58は、二酸化炭素を強く吸着し、水素をほとんど吸着するとしても極めて強く吸着し、そして窒素、一酸化炭素、メタン及びアルギンを少なくとも部分的に吸着する吸着剤（例えば活性炭またはモンキエラー・ロープ）の複数床を含む。P S A 装置は、再生下にある（すなわちページされ再加圧されている）時、及び圧力平衡化及び減圧のより高度な諸処理を受けて、石炭、ならび

せず)へ送出される。またこのA部ガス流はライン62を経て送出される。

窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、アセトン及びいく分かの水素を含むS A部ガスは、ライン62を経てコンプレッサー64へ送られる(そのガス圧力が既に充分に高くない場合)。次いでライン66を経て(ライン66は図示されていないが加湿器を含んでいてもよい)、接触(触媒式)燃焼器68へ送られ、ここから熱ガスがガスタービン70へ供給される。タービン70は、空気をガス化器14(ライン12)及び燃焼器68(ライン70)へ供給する空気コンプレッサー72のための駆動力を与える。タービン70はコンプレッサー22及び64のための駆動力も与える。追加動力は電気モーター76によって与えられる。

方法工程の水系は、ライン56を経てキャッチボット54の塔底生成物の冷たい凝縮水、及びライン80を経て補充水を受ける。この混合物はポンプ82及びライン84を経て冷水流中へ供給され、次いでライン43を経て塔14の下充填部

を経て、ポンプ70及び80、カラム24及び26中のメタノール回収剤のための循環用ポンプ(図示せず)のような小型機械のための動力を供給する交流発電機を駆動するタービン104へ供給される。前述のように、要望ならば、ボイラー18で発生したスチームの一部を、(好ましくはそれをタービン104で圧力降下させた後)ライン88を経て、塔52の上部からの加湿用ガスを、供給する。タービン104からの排出流の残部は、ライン108を経て凝縮器(図示せず)へ供給し、次いでライン80を経て供給される補充水の一部として再循環してもよい。タービン104、または交流発電機により作られた電気は、ガス化器14の台成プラントで必要とされる動力(例えば台成ガス圧縮及び/または循環用、及び/または冷却用の動力)の一部を亦与える。

上記方法の他の変形は本発明の範囲内である。

分(貯留器)40へ供給される。ここで、メタン反応器42からのメタン反応器ガス中の未反応スチームは、そのガス中に凝縮されて、温水を形成、この温水は塔底からのライン66を経て取り出され、ポンプ88及びライン90を経て二つの加熱設備、すなわち熱交換器44における、メタン反応器ガスとの間接熱交換、及びそれに続く熱交換器92ではメタン反応器42で発生したスチームの凝縮熱交換、へ供給される。その水流はなお全体的に液体であることもあり、あるいは部分的に沸騰していることもあるが、ライン94を経て塔52の上部の加湿器50へ供給される。塔52の上部での粗ガスとの接触後に残留する冷水は、ライン94を経て熱交換器94へ供給され、ここでそれは、ライン98を経てボイラー18へ供給されるべき水との熱交換により冷却される。熱交換器98からの冷水は、次いで、ライン100を経て、ライン84の冷水と混合されるように供給され、またライン84へ供給される。

ボイラー18で発生するスチームはライン102

22は不要でありうるが、ガス化器への供給空気の一層の圧縮が必要である(例えばコンプレッサー72からの圧縮空気の一部を別のコンプレッサーへ供給し、そしてこの別のコンプレッサーからガス化器へ供給される空気を導く)。

(b) 石炭の代りに重質油原料を使用する。この場合、ガス化器14は代りて、例えば「コーク」式または「テキサコ」式ガス化器を用いる。

(c) どのようなガス化器または原料が採用されようとも、メタノール回収剤の回収用をカラム24で使用する。例えば、エタノールアミン類、特にメタノールエタノールアミン、炭酸ナトリウムを含む多くの場合の酸性前添加剤、あるいは、「ビスホレーン」、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、またはポリエチレングリコールジアルキルエーテルのような物理的溶剤等が使用されて、この場合、炭化水素ガスが抽出される。

触媒の代りには、水素を添加して使用するのが好ましい。その場合、シフト反応液は硫化水素を含むので、酸化亜鉛等のような硫化水素除去装置が、モッサン触媒54とP S A装置58との間に必要とされる。これにより硫化水素が可成り除去されるので、残りの硫化水素はP S A装置58によつて脱ガス流52中へ除去され、また燃焼器68、タービン70及びタービン排出流中で消費される量である。

下表は、上記フローシートにより石炭の空気ガス化により得られる原料ガスから日産390トンのアンモニア製造のための合成ガスを作る方法工程のP S A段階についての温度、圧力及び流量を示すものである。

流 れ	温 度 (℃)	圧 力 (絶対バール)	流 量 (kg・モル/時)					
			CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	Ar
入 口	3.0	3.0	13.8	114.7	1610.5	45.0	1721.0	55.0
製 品	3.0	29.5	0.2	*	1464.2	5.9	488.3	39.3
脱 ガ ス	3.0	2.5	13.6	114.7	146.3	41.1	1233.0	16.0

* 製品ガスの二酸化炭素含量は約1 ppm(容量)。

酸素回収率は約21%であり、荒ガスは約35
 Btu/scf ($1.3 \text{ MJ}/\text{m}^3$) の発熱量を有すること
 の熱量は、接触燃焼後、コンプレッサー22、
 64及び72に必要とされる動力のほとんどを供
 給する。

4. (図面の簡単な説明)

添付図は、石炭と空気との反応、シフト反応(熱回収式)、P S A分離及び動力回収を含む組合せ方法工程のフローシートである。

石炭ガス化器…14、 クラパー…20
 コンプレッサー…22、 脱硫カラム…24
 加温器…30、 シフト反応器…42
 除温器…46、 P S A装置…58
 水素製品流…60、 P S A廃ガス流…62
 燃焼器…68、 タービン…70

代理人 弁理士 湯 浅 恭 一
 (外5名)

